Ueber die

Nitrosophenole

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Hans Schmid

von Thalweil (Kanton Zürich).

ZÜRICH

Typ. Orell Füssli & Co.

1885.

Ueber die

Nitrosophenole

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Hans Schmid

von Thalweil (Kanton Zürich).

ZÜRICH

Typ. Orell Füssli & Co.

1885.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0174

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1884 und im Wintersemester 1884/85 im chemisch-analytischen Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Einige diese Arbeit betreffenden Mittheilungen finden sich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XVII, Heft 13 und Bd. XVIII, Heft 5 und 13.

An dieser Stelle erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Theilnahme, die er mir während der Ausführung dieser Untersuchungen in reichstem Maasse zu Theil werden liess.

Die Nitrosophenole, die von *Baeyer* und *Caro*[1]) bei der eigenthümlichen Spaltung der Nitrosoderivate tertiärer Amine (Nitrosodimethylanilin) durch Natronlauge entdeckt wurden, sind bis vor einiger Zeit unangefochten als eigentliche Nitrosokörper hingestellt worden.

Bei dem Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Chinone ist nun *Goldschmidt*[2]) zu dem unerwarteten Resultate gelangt, dass hierbei in glatter Weise Nitrosophenole gebildet werden; so erhielt er aus Benzochinon das Nitrosophenol und aus β-Naphtochinon β-Nitroso-α-naphtol, ein Resultat, das für eine nahe Verwandtschaft zwischen Nitrosophenolen und Chinonen zu sprechen schien. Auf einen Zusammenhang zwischen Chinonchlorimiden und den Nitrosophenolen hat übrigens vor einigen Jahren schon *Hirsch*[3]) hingedeutet, der aus beiden Verbindungen mit concentrirter Salzsäure das

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., VII, 807.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., XVII, 213.

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., XIII, 1909.

gleiche Zersetzungsprodukt, Trichloramidophenol, erhalten hatte.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. *H. Goldschmidt*, habe ich die neue Bildungsweise der Nitrosophenole auf ihre Allgemeinheit geprüft.

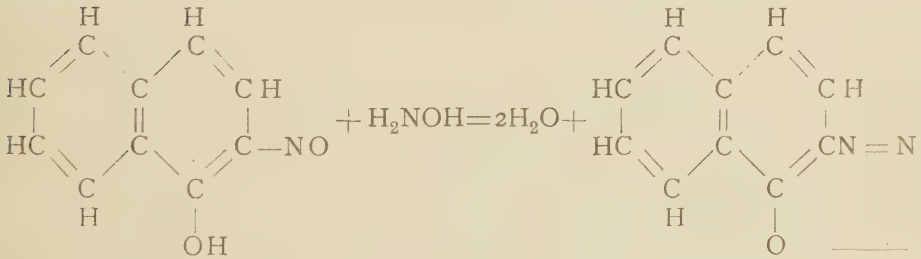
In den Kreis meiner Untersuchungen habe ich das Thymochinon, Toluchinon, Phloron und α-Naphtochinon gezogen.

Wie der Versuch ergeben, verhalten sich diese Chinone genau so wie die früher untersuchten, Benzochinon und β-Naphtochinon, d. h. sie gehen in die entsprechenden Nitrosophenole über. Was nun diese Verbindungen anbetrifft, so habe ich mich für berechtigt gehalten, ihnen in dieser Abhandlung nicht mehr die bisherigen Formeln zu geben, nach denen sie Phenolderivate wären, sondern dieselben als Chinonoxime zu formuliren. *Goldschmidt*[1]) hat schon einen Beweis erbracht, dass die beiden Orthonitrosonaphtole als Isonitrosoverbindungen aufzufassen seien, da durch Behandeln des α-Nitroso-β-naphtols und des β-Nitroso-α-naphtols mit Hydroxylamin ein und dieselbe Diisonitrosoverbindung $C_{10}H_6N_2O$ erhalten wurde, was nur unter Annahme der neuen Chinonoximformel zu er-

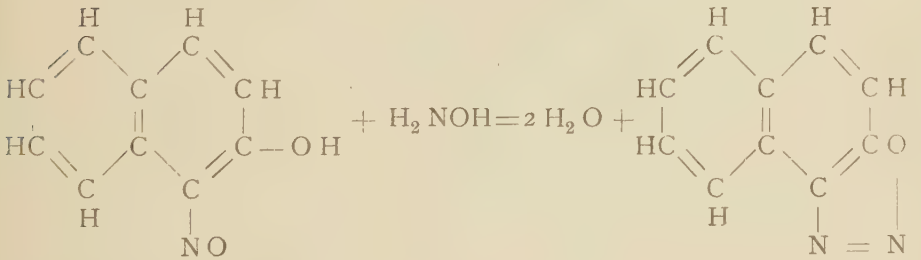
[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., XVII, 801.

klären ist, währenddem unter Zugrundelegung der alten Nitrosoformel zwei *isomere* Verbindungen hätten entstehen sollen, was *Goldschmidt* durch folgende schematische Darstellung erklärt:

I. Unter Annahme der alten Formeln:

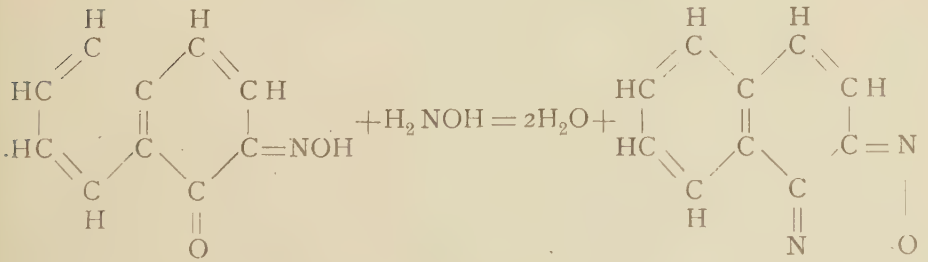


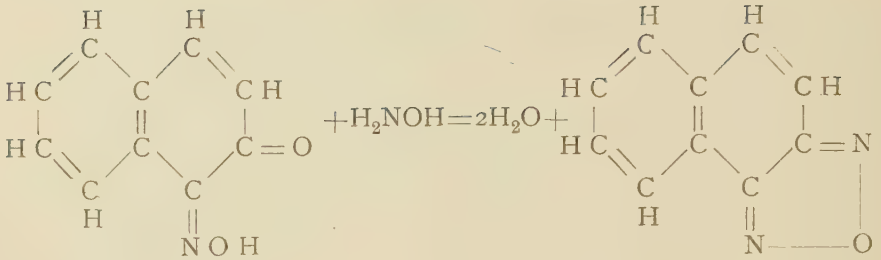
β-Nitroso-α-naphtol



α-Nitroso-β-naphtol

II. Unter Annahme der neuen Formeln:





Abgesehen von diesem Constitutionsbeweis scheint mir vor Allem die Anschauung massgebend, die *Kekulé* in seiner Abhandlung über die Trichlorphenomalsäure [1]) von der Constitution der Chinone entwickelt hat. Nach *Kekulé's* Auffassung kommt der Trichlorphenomalsäure, die durch die Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Chinon erhalten wird, folgende Formel zu:

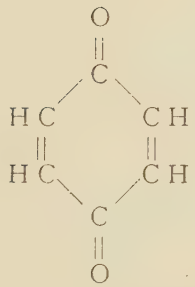
$$CCl_3 - CO - CH = CH - COOH$$

In dieser Verbindung findet sich die Gruppe

$$- CO - CH = CH - CO -,$$

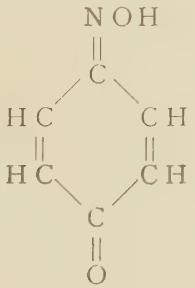
die auch in den Chinonen, unter Annahme der Diketonformel vorkommt, und daher ist das Chinon, im Gegensatz zu der bisher am meisten gebrauchten Superoxyd-Formel, wirklich als ein Diketon von der Constitution:

[1]) Ann. Chem. Pharm., 223, 247.



aufzufassen.

Wenn nun aber die Chinone so constituirt sind, so werden sie sich gegen Hydroxylamin nicht anders verhalten, als andere Diketone (z. B. Benzil, Phenanthrenchinon, Anthrachinon[1]), d. h. es wird Sauerstoff durch die Oximidogruppe = N O H ersetzt werden. Dem Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins auf das gewöhnliche Chinon, dem Nitrosophenol, muss dann die Formel:



zukommen.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., XVI., 2176.

Im Anschluss an die Untersuchungen von *Goldschmidt* über die Orthonitrosonaphtole, die darnach als Chinonoxime charakterisirt worden sind, habe ich das α-Nitroso-β-naphtol und das β-Nitroso-α-naphtol einem eingehenderen Studium unterworfen, welches die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigte.

Schliesslich habe ich noch eine neue Bildungsweise der Aether der Nitrosonaphtole aus Chinonen und Methylhydroxylamin gefunden, die gleichfalls die Constitution der Nitrosonaphtole stützt.

Die Arbeit lässt sich in Folge dessen in drei Abschnitte theilen:

I. *Bildung der Nitrosophenole aus den Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin.*

II. *Ueber die Orthonitrosonaphtole.*

III. *Einwirkung von Methylhydroxylamin auf die beiden Naphtochinone.*

I.

Bildung der Nitrosophenole aus Chinonen und Hydroxylamin.

1. Thymochinon.

Thymochinon bereitete ich mir in der Weise, dass ich Thymol (20 *gr*) der Einwirkung von Natriumalkoholat (3,1 *gr* Natrium enthaltend) und Amylnitrit (16 *gr*) aussetzte. Das entstandene Nitrosothymolnatrium wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure zerlegt und das so gewonnene Nitrosothymol mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das Zinn wurde durch Zink gefällt und das in der entzinnten Lösung enthaltene salzsaure Amidothymol mit einer Chromsäuremischung (15 *gr* Kaliumbichromat gelöst in 150 *ccm* Wasser und 9 *gr* conc. Schwefelsäure) zu Thymochinon oxydirt, das aus der Flüssigkeit ausfiel und durch Filtration gewonnen wurde. Die Ausbeute näherte sich der nach der Theorie zu erwartenden.

Das Thymochinon verhielt sich gegen *freies* Hydroxylamin genau so wie das gewöhnliche Chinon; es wurde unter stürmischer Gasentwicklung zum entsprechenden Hydrochinon, dem Hydrothymochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, reducirt, das an seinem Schmelzpunkte 138° C. (*Carstanjen* [1]) gibt 139,5° an) erkannt wurde.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auch bei diesem Chinon in anderer Weise, indem es dasselbe in ein Nitrosophenol überführt:

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + H_2NOH, HCl = C_{10}H_{12}\begin{matrix}O\\NOH\end{matrix} + HCl + H_2O$$

Die Reaktion wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man das Thymochinon in der zwanzig- bis dreissigfachen Menge Weingeist löst, die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, sowie einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzufügt und die Mischung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird ein Theil des Alkohols verjagt und Wasser zugesetzt, wobei sich ein gelblicher Körper abscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wird er in kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$.

0,1492 *gr* Substanz ergaben 10,8 *ccm* feuchten Stickstoff bei 716 *mm* und 12°

[1]) Journal für pr. Chemie [2], 3,54.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,82	8,08 %

Die Substanz löste sich in Alkalien mit rothgelber Farbe, Säuren fällten sie aus dieser Lösung unverändert aus.

Silbersalz von Nitrosothymol.

Nitrosothymol in Ammoniak gelöst, gab beim Versetzen mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag, der äusserst lichtempfindlich ist und so schnell wie möglich im Dunkeln abfiltrirt werden musste. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10} H_{12} NO_2 Ag$.

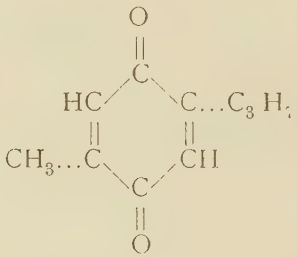
0,1111 *gr* Substanz ergaben 0,0417 *gr* Silber.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	37,76	37,53 %

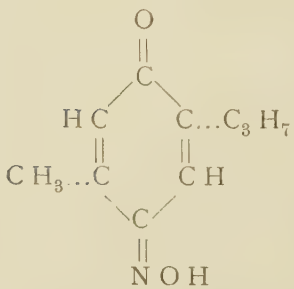
Da das Einwirkungsproduct von salzsaurem Hydroxylamin auf Thymochinon die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gab und auch sonst das Verhalten eines Nitrosophenols zeigte, so konnte ich gestützt auf Schmelzpunkt und Analysenresultate annehmen, dass sich Nitrosothymol gebildet hatte. Indessen schien mir doch noch eine nähere Untersuchung des Körpers nothwendig, denn bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon kann nicht allein *Nitrosothymol*, sondern auch das isomere

Nitrosocarvacrol entstehen, je nachdem der Sauerstoff derjenigen Carbonylgruppe, die sich neben der Methyl- oder neben der Propylgruppe befindet, durch die Oximidogruppe ersetzt wird. Eine Verwechslung hätte nicht unmöglich sein können, wenn man bedenkt, dass die Schmelzpunkte von Nitrosocarvacrol (153°) und Nitrosothymol (160°) nahe bei einander liegen.

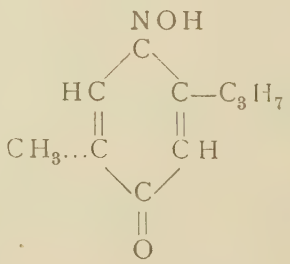
Es handelte sich also darum, zu entscheiden, ob das Thymochinon:



in Nitrosothymol oder Nitrosocarvacrol oder in ein Gemenge von beiden übergegangen sei.



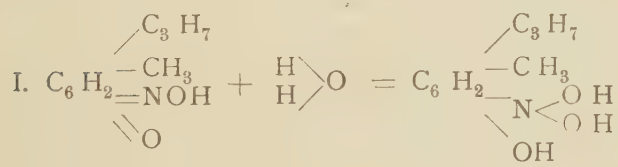
Nitrosothymol

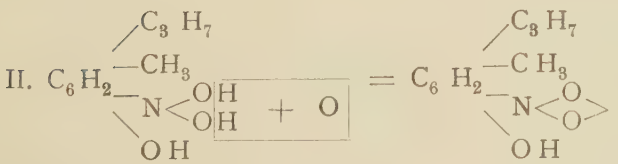


Nitrosocarvacrol

Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Körper mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium gekocht. Hierbei resultirte ein Nitrokörper, der aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 142° schmolz. Der Schmelzpunkt des Nitrothymols wird zu 140° angegeben, der des Nitrocarvacrols zu 77—78° C.

Die Oxydation von Nitrosothymol zu Nitrothymol scheint, wenn man die Nitrosophenole als Chinonoxime betrachtet, nicht leicht erklärt werden zu können, doch wird diese Schwierigkeit überwunden, wenn man annimmt, dass die Oxydation in zwei Phasen [1]) verläuft. So würden sich für die Oxydation von Nitrosothymol zu Nitrothymol folgende beide Gleichungen ergeben:





[1]) Bericht d. deutsch. chem. Ges. XVI 1135 und XVII 805.

Benzoylaether des Nitrosothymols.

Um die Identität meiner Verbindung mit dem Nitrosothymol ganz sicher nachzuweisen, verwandelte ich sie noch in ihr Natriumsalz und liess auf dieses Benzoylchlorid einwirken. Ich erhielt so einen Körper, dessen Analyse auf die Benzoylverbindung $C_{10}H_{12}\begin{cases} NOCOC_6H_5 \\ O \end{cases}$ stimmte.

0,2086 *gr* Substanz ergaben 9 *ccm* feuchten Stickstoff bei 721 *mm* und 24°.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,95	4,58 %

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 110 bis 111°, *R. Schiff*[1]) gibt für den Benzoyläther des Nitrosothymols den Schmelzpunkt 110° an.

So war also nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Thymochinon ausschliesslich *Nitrosothymol* entsteht, dass also nur das der Methylgruppe benachbarte Sauerstoffatom im Thymochinon durch die Isonitrosogruppe ersetzt wird.

Ferner habe ich mich bemüht, das Thymochinon in einen Diisonitrosokörper überzuführen, doch ohne Erfolg. Auch versuchte ich den noch unbekannten Aether des

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1500.

Nitrosothymols, durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Nitrosothymolsilber darzustellen, es wurde aber immer neben wenig schmierigen Substanzen nur regenerirtes Nitrosothymol erhalten. Hingegen habe ich mittelst Methylhydroxylamin und Thymochinon einen Körper erhalten, der sehr wahrscheinlich den Methylaether des Nitrosothymols vorstellt und der später besprochen werden soll.

2. Toluchinon.

Das Toluchinon stellte ich, ausgehend von Orthokresol, in analoger Weise dar, wie das Thymochinon. Orthokresol wurde durch Natriumalkoholat und Amylnitrit in das von *Nölthing und Kohn*[1]) beschriebene Nitrosoorthokresol übergeführt, dieses reducirt und das entstandene Amidokresol mit Chromsäuremischung zu Toluchinon oxydirt, das durch Extraktion mit Aether isolirt wurde.

Kocht man eine concentrirte alkoholische Toluchinonlösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so findet Bräunung und Zersetzung statt, und der Mischung lässt sich kein fassbares Produkt entziehen. Es ist daher am besten,

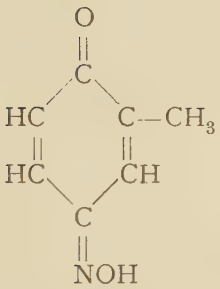
[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 370.

das Toluchinon in seinem zweihundertfachen Gewicht Wasser zu lösen, hiezu eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure zuzusetzen und so lange stehen zu lassen, bis der Geruch nach Chinon vollständig verschwunden ist, welcher Punkt gewöhnlich in 24 Stunden erreicht ist. Dann äthert man aus, behandelt die ätherische Lösung mit Thierkohle, engt sie ein und versetzt mit Ligroin, worauf sich das Nitrosokresol in fast weissen Nädelchen abscheidet. Diese zersetzen sich zwischen 130 und 140°, lösen sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe, werden von Säuren wieder unverändert ausgefällt und zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Offenbar hatte sich also aus dem Toluchinon ein Nitrosokresol gebildet $C_7H_7NO_2$, was auch die Analyse bestätigte.

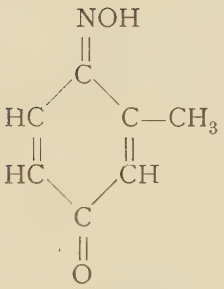
0,1216 *gr* Substanz gaben 12,7 *ccm* feuchten Stickstoff bei 725 *mm* und 24,5°.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,22%	10,26%

Es handelte sich nun darum, zu entscheiden, ob das *Nitrosoorthokresol* oder das *Nitrosometakresol* entstanden war.

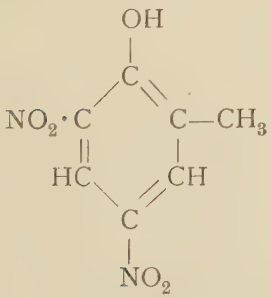


Nitrosoorthokresol.

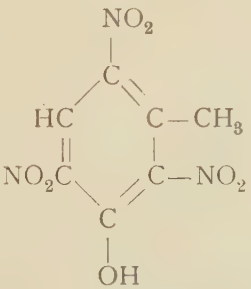


Nitrosometakresol.

Zu diesem Zweck wurde die Substanz in Eisessig gelöst und concentrirte Salpetersäure hinzugefügt. Hierauf wurde in Wasser gegossen. Es schied sich ein Nitrokörper in reichlicher Menge aus. War Nitrosoorthokresol vorhanden, so musste sich *Dinitroorthokresol* (F. P. 85—86°) gebildet haben, lag hingegen Nitrosometakresol vor, *Trinitrometakresol* (F. P. 105—106°).

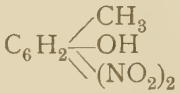


Dinitroorthokresol.



Trinitrometakresol.

Der Versuch ergab nun, dass sich bei der Nitrirung einzig und allein Dinitroorthokresol bildete. Alle Krystallisationen des Nitrirungsproduktes zeigten den Schmelzpunkt 85° C., die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:



0,1225 *gr* Substanz ergaben 15,7 *ccm* feuchten Stickstoff bei 730 *mm* und 22,5°.

	Berechnet:	Gefunden:
N...	14,14	13,89%

Das Toluchinon geht also durch salzsaures Hydroxylamin in Nitrosoorthokresol über.

—

3. Phloron.

Das Phloron stellte ich mir aus einem Amido-p-Xylol dar, welches ich der Freundlichkeit des Herrn *Professor Viktor Meyer* verdankte. Das Amidoxylol (5 *gr*) wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung (40 *gr* concentrirte Schwefelsäure und 400 *gr* Wasser) mit einer Lösung von Kaliumbichromat (13,5 *gr*) versetzt. Sehr bald schied

sich neben einem violetten Farbstoff das Phloron in reichlicher Menge ab. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Der Schmelzpunkt meines Präparates lag bei 123,5°.

Zur Ueberführung in das Nitrosoparaxylenol wurde es in der zwanzigfachen Menge Weingeist gelöst, mit etwas mehr als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und die Mischung circa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde der Alkohol zur Hälfte verdampft und die Reaktionsmasse in Wasser gegossen.

Das Nitrosoxylenol schied sich in Form eines blassgelben Niederschlages ab. Aus heissem Wasser umkrystallisirt stellte es blassgelbe, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 163° vor. In Alkalien löste es sich mit rothgelber Farbe. Mit Phenol und Schwefelsäure gab es die Liebermann'sche Reaktion. Die Analyse bewies die Formel $C_8H_9NO_2$.

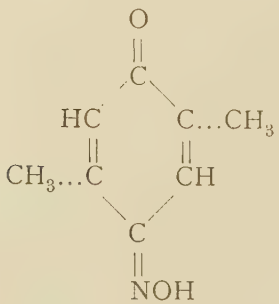
0,2161 *gr* Substanz gaben 0,5025 *gr* Kohlensäure und 0,1226 *gr* Wasser.

0,1283 *gr* Substanz gaben 10,8 *ccm* feuchten Stickstoff bei 17° und 724 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,57	63,42 %
H	5,96	6,30 %
N	9,27	9,29 %

Nitrosoparaxylenol wurde zuerst von *Oliveri*[1]) durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Paraxylenol gewonnen. *Oliveri* gibt den Schmelzpunkt 160—165° an. Dass sein Präparat mit dem meinigen identisch ist, geht auch aus den Eigenschaften des weiter unten zu beschreibenden Nitroxylenols hervor, das dem von Oliveri gewonnenen sehr ähnlich ist.

Nach der neuen Bildungsweise ist das Nitrosoparaxylenol als Phloronoxim aufzufassen:



[1]) Gazz. chim. 1882; 161—167.

Nitroparaxylenol C_6H_2 (OH (1), NO_2 (4), CH_3 (2), CH_3 (5))

Phloronoxim wurde in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt. Die Oxydationsmischung bereitete ich mir nach den von *R. Schiff*[1]) für die Umwandlung des Nitrosothymols in Nitrothymol angegebenen Verhältnissen. Die Oxydation verlief übrigens in diesem Falle viel glatter und gab weit bessere Ausbeute als bei der Darstellung von Nitrothymol. Sobald die Flüssigkeit beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, wurde sie angesäuert und das ausgeschiedene Nitroxylenol abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wurde es gereinigt. Es bildete im reinen Zustande, wie auch *Oliveri* von dem von ihm erhaltenen Körper angibt, feine, blassgelbe Nädelchen, die sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösten. Den Schmelzpunkt fand ich bei 122°, während Oliveri 115° angibt. Das Nitroparaxylenol löst sich in Alkalien mit rein gelber Farbe auf. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel $C_8H_9NO_3$.

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. VIII, 1500.

0,1506 *gr* Substanz gaben 11,5 *ccm* feuchten Stickstoff bei 20° und 724 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,38	8,31 %

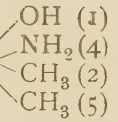
Salzsaures Amidoparaxylenol $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\NH_2\ (4)\\CH_3\ (2)\\CH_3\ (5)\end{cases}$, HCl

Phloronoxim wurde mit mässig concentrirter Salzsäure und Zinn erwärmt. In kurzer Zeit war es in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt und unter Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes eingedampft. Es schieden sich fast weisse Krystalle ab, die sich durch die Analyse als salzsaures Amidoparaxylenol erwiesen.

0,1552 *gr* Substanz gaben 0,1807 *gr* Chlorsilber entsprechend 0,0447 *gr* Chlor.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	20,45	20,17 %

Das salzsaure Amidoxylenol gab beim Behandeln mit einer verdünnten Chromsäuremischung fast quantitativ Phloron, das durch sein Aussehen und den Schmelzpunkt 123,5° erkannt wurde.

Amidoparaxylenol C_6H_2 

Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Sodalösung versetzt. Sofort entsteht ein weisser Niederschlag von Amidoparaxylenol, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Der Körper bildet weisse Schüppchen, die sich beim Erhitzen bei circa 180° zersetzen. Die Substanz wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0,152 *gr* Substanz gaben 14,4 *ccm* feuchten Stickstoff bei 18° und 709 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N...	10,22	10,18 %

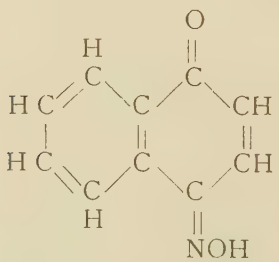
4. α-Naphtochinon.

Das α-Naphtochinon stellte ich mir nach der Angabe von *Liebermann*[1]) aus dem Azofarbstoff dar, welcher durch die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol erhalten wird. Dieser Farbstoff, Benzolsulfosäure-azo-α-naphtol, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt

und das hierbei gebildete α-Amido-α-naphtol mit Chromsäuremischung oxydirt. Das so gewonnene α-Naphtochinon stellte gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 125^0 C. dar.

Durch Kochen einer Lösung des Chinons in der zwanzigfachen Menge Weingeist mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, die auf Wasserzusatz einen gelblichen Niederschlag ausschied, der aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurden gelbliche Nädelchen gewonnen, die sich bei ca. 190^0, ohne vorher zu schmelzen, zersetzten. Die Verbindung löste sich leicht in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, Säuren fällten sie aus dieser Lösung unverändert aus. Sie war im Stande ein rothbraunes Silbersalz zu liefern.

Der Körper war nichts anderes als α-Nitroso-α-naphtol:



[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, 1795.

Von der Identität überzeugte ich mich in der Weise, dass ich das Nitrosonaphtol auf die gewöhnliche Weise aus α-Naphtol und salpetriger Säure, darstellte und die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers mit denen des Hydroxylaminderivates verglich. Es zeigte sich vollständige Gleichheit der Reaktionen.

Der Schmelzpunkt des α-Nitroso-α-naphtols findet sich gewöhnlich zu 175° C. angegeben. Ich habe aber gefunden, dass ein ganz reines Präparat, sei es nun auf die eine oder andere Weise bereitet, sich bei ca. 190° ohne vorhergehende Schmelzung zersetzt. [1])

Eine Stickstoffbestimmung des aus Hydroxylamin und α-Naphtochinon bereiteten Körpers stimmte auf die Formel $C_{10} H_7 NO_2$:

0,1571 *gr* Substanz gaben 11,9 *ccm* feuchten Stickstoff bei 23° und 721 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,09	8,19 %

Ich versuchte auch das zweite Sauerstoffatom im α-Naphtochinon durch die Isonitrosogruppe zu ersetzen. Zu dem Zweck erhitzte ich eine alkoholische Lösung von α-Nitroso-α-naphtol mit salzsaurem Hydroxylamin im

[1]) Von *Ilinski* bestätigt worden. Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 2581.

Rohr auf 160°, doch ohne das gewünschte Diisonitrosoderivat zu erhalten.

A. Bernthsen und *A. Semper* [1]) haben kürzlich bei ihren Untersuchungen über das Juglon dasselbe als ein Oxy-α-naphtochinon charakterisirt und durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Juglon eine Diisonitrosoverbindung erhalten. Ich habe daher meine Versuche, die Sauerstoffatome von beiden Carbonylgruppen im α-Naphtochinon durch Isonitrosogruppen zu ersetzen, in etwas abgeänderter Form wiederholt. Von dem Gedanken geleitet, dass durch langes Einwirken von Hydroxylamin auf α-Nitroso-α-naphtol eine Diisonitrosoverbindung erhalten werden könnte, unternahm ich folgenden Versuch. α-Nitroso-α-naphtol wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin acht Tage am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde in Wasser gegossen und die sich ausscheidende Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz erwies sich aber völlig identisch mit dem Ausgangsmaterial, dem α-Nitroso-α-naphtol.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 203.

0,1176 *gr* Substanz gaben 9,1 *ccm* feuchten Stickstoff bei 14^0 und 712 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,09	8,37 %

Dadurch ist erwiesen, dass im α-Naphtochinon nur *ein* Sauerstoffatom durch die Oximidogruppe ersetzt werden kann. Dies steht in Uebereinstimmung mit der zuerst von *Ceresole* [1]) veröffentlichten Regel, dass nur jene Diketone, in denen sich die beiden Carbonylgruppen in benachbarter Stellung befinden, gegen zwei Moleküle Hydroxylamin zu reagiren im Stande sind. (Von dieser Regel macht, wie *Paal* [2]) gefunden hat, eine einzige Verbindung, das Acetonylaceton $CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — CH_3$ eine Ausnahme, indem in demselben *beide* Sauerstoffatome durch die Oximidogruppe =NOH ersetzbar sind.)

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 813.

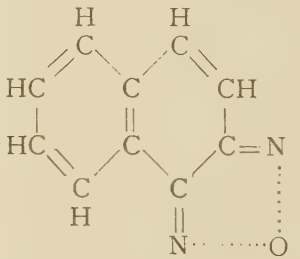
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 58.

II.

Ueber die Orthonitrosonaphtole.

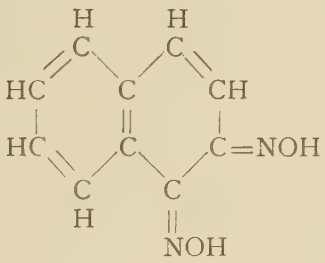
1. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Orthonitrosonaphtole.

Für die Auffassung der beiden Orthonitrosonaphtole als Naphtochinonoxime hat *Goldschmidt*[1]) einen Beweis erbracht, der darauf basirt war, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Orthonitrosonaphtole stets ein und derselbe Körper entstand, ob man nun vom α-Nitroso-β-naphtol oder vom β-Nitroso-α-naphtol ausging. Diese Verbindung hat die Formel $C_{10}H_6N_2O$ und muss ihr folgendes Constitutionsschema zukommen:



[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 801.

Diese Substanz ist aufzufassen als das Anhydrid eines Diisonitrosonaphtalindihydrür's, eines Körpers, der sich vom Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$, ableitet durch Ersetzung von vier Wasserstoffatomen durch zwei Isonitrosogruppen $=NOH$. Diese Verbindung hätte dann folgende Constitutionsformel:



Es ist mir nun gelungen, die Verbindung darzustellen, indem ich hierbei ausging vom α-Nitroso-β-naphtol, das man in beliebigen Quantitäten aus β-Naphtol durch die Einwirkung von Amylnitrit erhalten kann. Das Nitrosonaphtol wurde in möglichst wenig heissem Methylalkohol gelöst, und diese Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin im anderthalbfachen Gewicht des angewandten Nitrosonaphtols, sowie mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Diese Mischung wurde dann einige Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein hellgelber Körper ausschied. Dieser wurde abfiltrirt,

gewaschen und in sehr verdünnter Natronlauge gelöst. Hierbei schieden sich geringe Mengen des schon beschriebenen Anhydrides, $C_{10}H_6N_2O$, ab. Die filtrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der abgeschiedene gelbe Körper mit viel Wasser ausgekocht. Aus der wässerigen Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Nädelchen ab, die zum Zweck vollständiger Reinigung in heissem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin ausgefällt wurden. So gereinigt schmolzen sie bei 149° C., doch trat schon bei 140° eine starke Bräunung ein.

Die Analyse bewies die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$.

0,2593 *gr* Substanz gaben 0,6046 *gr* Kohlensäure und 0,1107 *gr* Wasser.

0,1245 *gr* Substanz gaben 16,9 *ccm* feuchten Stickstoff bei 19,5° und 726,5 *mm* Druck.

0,2090 *gr* Substanz gaben 26,8 *ccm* feuchten Stickstoff bei 14,5° und 727,2 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	63,83	63,59%	—
H	4,25	4,74%	—
N	14,89	14,85%	14,39%

Nach seiner Bildungsweise aus dem α-Nitroso-β-naph-

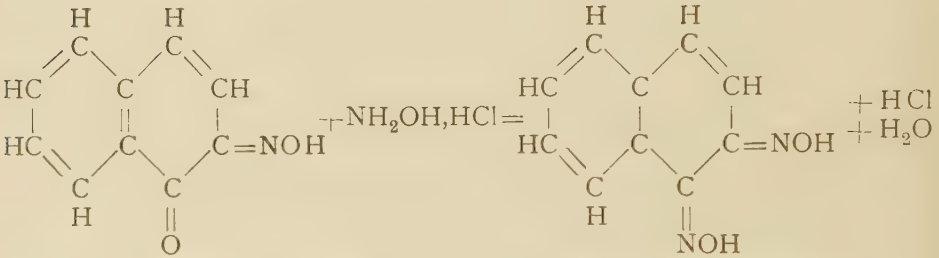
tol, das ja, wie *Goldschmidt*[1]) gezeigt hat, als ein β-Naphtochinon-α-oxim aufzufassen ist, kann der Körper nichts anderes sein, als das *Diisonitrosonaphtalindihydrür.*

Dieses ist in Alkalien mit rothgelber Farbe löslich und liefert ein rothes Natriumsalz, das am besten durch Versetzen der ätherischen Lösung der Verbindung mit Natriumalkoholat erhalten wird. Auch ein schön orangerothes Silbersalz wurde erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Eigenthümlich ist seine grosse Tendenz, in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ überzugehen. Acetylchlorid bewirkt sofort diese Umwandlung, die auch beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung erfolgt. Am raschesten aber geht die Anhydridbildung in alkalischer Lösung vor sich. Man braucht die Lösung der Substanz in Natronlauge oder Ammoniak nur zu erwärmen, um sofort die Abscheidung eines Oeles zu bemerken, das beim Erkalten zu den charakteristischen Nadeln des Anhydrids erstarrt. Selbst in der Kälte scheiden alkalische Lösungen beim Stehenlassen das Anhydrid aus.

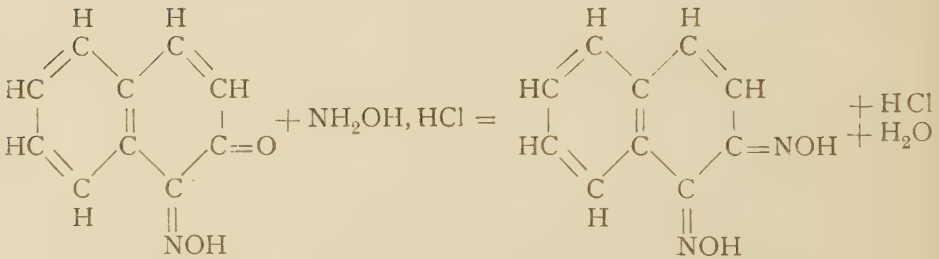
Es war zu erwarten, dass ebenso, wie die beiden Orthonitrosonaphtole ein und dasselbe Anhydrid, $C_{10}H_6N_2O$,

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 213 und 801.

geben, aus beiden auch ein und dasselbe Diisonitroso-naphtalindihydrür zu gewinnen wäre, was folgende beiden Gleichungen erläutern sollen:



β-Nitroso-α-naphtol — Diisonitrosonaphtalindihydrür



α-Nitroso-β-naphtol — Diisonitrosonaphtalindihydrür

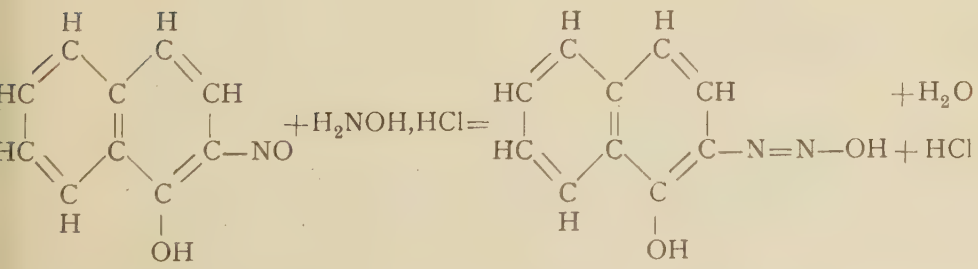
Dies ist auch wirklich der Fall. β-Nitroso-α-naphtol, aus β-Naphtochinon und Hydroxylamin dargestellt, wurde in ganz gleicher Weise behandelt, wie dies oben bei der Darstellung des Diisonitrosonaphtalindihydrürs angegeben ist. Hierbei resultirte eine Verbindung, die dessen Schmelzpunkt und chemische Eigenschaften besass. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$.

0,1031 *gr* Substanz gaben 14 *ccm* feuchten Stickstoff bei 20° und 728 *mm* Druck.

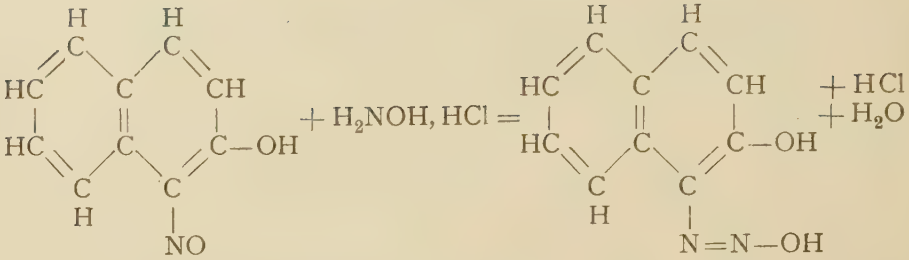
	Berechnet:	Gefunden:
N...	14,89	14,86 %

In der Beobachtung, dass beide Orthonitrosonaphtole ein und dieselbe Diisonitrosoverbindung liefern, liegt abermals ein Beweis dafür, dass diese Körper als Naphtochinonoxime zu betrachten sind.

Würden die Nitrosonaphtole die bisher angenommene Constitution besitzen, so würde ein jedes einen andern Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2O_2$ liefern. Den Prozess könnte man sich nur so verlaufend denken, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppe (NO) durch die Oximidogruppe = NOH ersetzt würde.



β-Nitroso-*α*-naphtol



α-Nitroso-β-naphtol

Eine Einwirkung von Hydroxylamin auf die Hydroxylgruppe, wie sie *Ilinski*[1]) annimmt, scheint nach allen bisherigen Erfahrungen ausgeschlossen.

2. Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf die Orthonitrosonaphtole.

Während die beiden Orthonitrosonaphtole sonst ein gleichartiges Verhalten zeigen, verhalten sie sich gegen alkalische Hydroxylaminlösung durchaus verschiedenartig.

Die grüne Natriumverbindung des α-Nitroso-β-naphtols wurde in Wasser gelöst, mit einer alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierbei fand eine Gasentwicklung statt, die Flüssigkeit färbte sich dunkel und nach Beendigung der Reaktion fand sich am

[1]) Berichte d. deutsch. Ges. XVII, 2581.

Boden des Gefässes eine kompakte, zusammengeschmolzene Masse, die nichts anderes war, als das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$. Aus 5 *gr* des Natriumsalzes erhielt ich 3 *gr* rohes Anhydrid. Dieses wurde mit Ligroin gekocht, und beim Erkalten der Ligroinlösung schieden sich die charakteristischen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° aus. Der Analyse unterworfen, gaben sie auf die Formel $C_{10}H_6N_2O$ stimmende Zahlen.

0,1189 *gr* Substanz gaben 17,3 *ccm* feuchten Stickstoff bei 15° und 725 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	16,47	16,23 %

Der Körper $C_{10}H_6N_2O$ war das Hauptprodukt der Reaktion. Die anderen hiebei entstandenen Substanzen konnten nicht isolirt werden. Vielleicht war ein Theil des Nitrosonaphtols zu β-Naphtohydrochinon reducirt worden, wie auch Nitrosophenol nach den Angaben von *Hepp* [1]) durch alkalische Hydroxylaminlösung zu Hydrochinon umgewandelt werden soll.

Das β-Nitroso-α-naphtol, in ähnlicher Weise behandelt wie sein Isomeres, gab nur geringe Spuren des

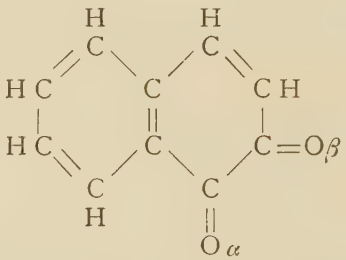
[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., X, 1654.

Körpers $C_{10}H_6N_2O$. Aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit liess sich keine fassbare Substanz isoliren.

Einige Reaktionen machen die Anwesenheit eines Amidonaphtols wahrscheinlich.

Zur Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens der beiden Orthonitrosonaphtole dürfte vielleicht folgende Betrachtung genügen:

Von den beiden Sauerstoffatomen des β-Naphtochinons



zeigt das in der β-Stellung befindliche eine grössere Tendenz gegen die Isonitrosogruppe ausgetauscht zu werden, als das andere. Beweis hierfür ist, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Naphtochinon nur das β-Nitroso-α-naphtol $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\ (\beta)\\O\ \ \ (\alpha)\end{cases}$, entsteht und nicht die isomere Verbindung $C_{10}H_6\begin{cases}O\ \ \ (\beta)\\NOH\ (\alpha)\end{cases}$. Letztere enthält nur noch das β-Sauerstoffatom, bei der Einwirkung der alkalischen Hydroxylaminlösung wird dieses

sofort, ehe noch eine Reductionswirkung in erheblichem Masse eintreten kann, durch die Isonitrosogruppe ersetzt werden, so dass Diisonitrosonaphtalindihydrür gebildet wird, das aber bei Gegenwart von Alkali sofort Wasser abspaltet und in das Anhydrid übergeht.

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\NOH\end{cases}{}^{\beta}_{\alpha} + H_2NOH = C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + H_2O$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} = H_2O + C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$$

Im β-Nitroso-α-naphtol hingegen ist nur noch das minder reaktionsfähige α-Sauerstoffatom vorhanden. Bevor dieses durch $=NOH$ ersetzt werden kann, hat das freie Hydroxylamin seine reducirende Wirkung schon ausgeübt, und daher erklärt sich die äusserst geringe Ausbeute an Anhydrid.

3. Verhalten der Methyläther der Orthonitrosonaphtole bei der Reduction.

Von Interesse schien es, das Verhalten der Methyläther der Orthonitrosonaphtole bei der Reduction zu studiren.

Unter Annahme der alten Constitutionsformeln der beiden Orthonitrosonaphtole sind ihre Methyläther folgendermassen zu schreiben:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 & \alpha \\ NO & \beta \end{matrix} \qquad C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 & \beta \\ NO & \alpha \end{matrix}$$

Methyläther des β-Nitroso-α-naphtols — Methyläther des α-Nitroso-β-naphtols

Körper von dieser Constitution müssten mit Reductionsmitteln behandelt, in *anisidinartige* Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$ übergehen, wie es in der folgenden Gleichung ausgedrückt ist:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 \\ NO \end{matrix} + 4H = 2H_2O + C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Fasst man hingegen die Orthonitrosonaphtole als Naphtochinonoxime auf, so kommen den beiden Methyläthern die folgenden Formeln zu:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} \diagup\!\!\diagup O & (\alpha) \\ \diagdown\!\!\diagdown NOCH_3 & (\beta) \end{cases} \qquad C_{10}H_6 \begin{cases} \diagup\!\!\diagup O & (\beta) \\ \diagdown\!\!\diagdown NOCH_3 & (\alpha) \end{cases}$$

So constituirte Verbindungen aber müssen bei der Reduction offenbar unter Abspaltung von Methylalkohol Amidonaphtole liefern.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} = O \\ = NOCH_3 \end{cases} + 4H = CH_3OH + C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$$

Die bei meinen Versuchen angewandten Methyläther wurden aus den Silbersalzen der Nitrosonaphtole vermittelst Jodmethyl dargestellt. Das β-Nitroso-α-naphtol war aus β-Naphtochinon und Hydroxylamin bereitet, das α-Nitroso-β-naphtol aus β-Naphtolnatrium und Amylnitrit.

Der Methyläther des β-Nitroso-α-naphtols (F. P. 95°)[1]) wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure unter gelindem Erwärmen reducirt, die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und im Schwefelwasserstoffstrom concentrirt. Sie wurde durch Alkalien nicht gefällt, wie dies zu erwarten gewesen wäre, wenn sich eine Verbindung $C_{10}H_6 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ N\,H_2, \end{matrix}$ ein Anisidin der Naphtalinreihe, gebildet hätte.

Ferner gab die Flüssigkeit die für das β-Amido-α-naphtol charakteristische Reaktion, dass sie mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt violette, metallglänzende Häute von Imidooxynaphtalin[2]) $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix}$ ausschied.

Daraus geht also hervor, dass das Reductionsprodukt β-Amido-α-naphtol war, was nur unter der Annahme der Chinonoxim-Formel zu erklären ist.

In gleicher Weise wurde der Methyläther des α-Nitroso-β-naphtols (F. P. 75°)[3]) der Reduction unterworfen. Die vom Zinn befreite Lösung gab ebenfalls mit Alkalien keinen Niederschlag; mit Ammoniak versetzt, färbte sie sich rasch gelbbraun und auf Zusatz einer verdünnten

[1]) *Fuchs*, Berichte d. deutsch. chem. Ges., VIII, 630.
[2]) *Liebermann*, Berichte d. deutsch. chem. Ges., XIV, 1312.
[3]) *Ilinski*, Berichte d. deutsch. chem. Ges., XVII, 2588.

Chromsäuremischung schieden sich in grosser Menge die charakteristischen gelbrothen Nädelchen des β-Naphtochinons aus, lauter Reaktionen, die dem α-Amido-β-Naphtol zukommen.

Um das Reductionsprodukt ganz sicher als solches zu identificiren, habe ich noch folgenden Versuch angestellt:

Bekanntlich gibt eine Lösung des salzsauren α-Amido-α-naphtols mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.[1]) Ich stellte denselben dar, indem ich α-Nitroso-β-naphtol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirte und die entzinnte Lösung mit Pikrinsäure fällte. Der gereinigte Körper schmolz bei 109—110°. Nun versetzte ich die durch Reduction des Methyläthers erhaltene Lösung ebenfalls mit Pikrinsäure und gewann so einen Niederschlag, der den gleichen Schmelzpunkt und sonst auch die gleichen Eigenschaften zeigte, wie der aus α-Amido-β-naphtol gewonnene. Damit ist bewiesen, dass bei der Reduction des Methyläthers diese Verbindung entsteht, und nicht eine Verbindung $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$.

Somit haben auch diese Versuche für die Chinonoximformeln der Orthonitrosonaphtole entschieden.

[1]) *Jacobsen*, Berichte d. deutsch. chem. Ges., XV, 806.

III.

Einwirkung von Methylhydroxylamin auf die beiden Naphtochinone.

Die Constitution der Methyläther der Nitrosonaphtole, die im vorigen Abschnitte durch die Resultate der Reduction aufgeklärt worden ist, lässt sich noch auf einem anderen Wege beweisen. Nach den für dieselben aufgestellten Constitutionsformeln ist die Methoxylgruppe vermittelst Stickstoff an den Naphtalinrest gebunden. So constituirte Körper müssten sich aber auch analog der Bildungsweise der Nitrosophenole aus Chinonen und Hydroxylamin gewinnen lassen durch die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf die Chinone.

Das Methylhydroxylamin stellte ich mir nach den Angaben von *Petraczek*[1]) dar. Bittermandelöl wurde mit Hydroxylamin in Benzaldoxim übergeführt und aus dessen Natriumsalz mit Jodmethyl der Methyläther des Benzal-

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., XV, 2785 und XVI, 828.

doxims erhalten, der mit Salzsäure längere Zeit stehen gelassen, in Bittermandelöl und salzsaures Methylhydroxylamin gespalten wurde.

Meine Untersuchungen beschränken sich bis jetzt auf das β-Naphtochinon und α-Naphtochinon.

1. β-Naphtochinon und salzsaures Methylhydroxylamin.

Ich habe β-Naphtochinon zum Ausgangspunkt meiner Versuche mit Methylhydroxylamin gewählt, da zu erwarten war, dass dadurch einer der wohl charakterisirten Aether der Orthonitrosonaphtole entstehen müsste, was durch den Versuch wirklich bewahrheitet wurde.

β-Naphtochinon wurde in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Methylhydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und die Mischung ca. eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, wobei sich der Aether in Form eines hellgelben Niederschlages ausschied. Aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, zeigte er den Schmelzpunkt 93^0. Die Analyse bewies die Formel $C_{11}H_9NO_2$:

0,1031 *gr* Substanz gaben 7,15 *ccm* feuchten Stickstoff bei 15° und 724 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,49	7,73 %

Die Bildung dieser Verbindung geht nach der Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\,(\alpha)\\O\,(\beta)\end{cases} + H_2NOCH_3 = H_2O + C_{10}H_6\begin{matrix}O\\NOCH_3\end{matrix}\begin{matrix}(\alpha)\\(\beta)\end{matrix}$$

Der nach dieser neuen Bildungsweise erhaltene Aether erwies sich als völlig identisch mit dem aus β-Nitroso-α-naphtolsilber und Jodmethyl (nach *Fuchs*[1]) F. P. 95°) erhaltenen. Er löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe. Mit Zinn und Salzsäure wurde er zu β-Amido-α-naphtol reducirt, das an der charakteristischen Reaktion, mit Ammoniak geschüttelt einen violetten Niederschlag von Imidooxynaphtalin zu geben, erkannt wurde. Beweisend für die Identität der nach diesen beiden Methoden erhaltenen Aether, ist auch die Beobachtung, dass sich Krystalle gegenseitig in ihren Lösungen ungestört entwickeln können.

Diese Bildungsweise des Methyläthers bietet einen neuen Beweis für die demselben im vorigen Abschnitte zugeschriebene Constitutionsformel und ist eine neue

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., VIII, 625.

Stütze für die Auffassung der Orthonitrosonaphtole als Chinonoxime.

Bemerkenswerth ist noch, dass das Methylhydroxylamin auf das β-Naphtochinon genau so wie das Hydroxylamin selbst einwirkt, indem auch hier das β-Sauerstoffatom durch den stickstoffhaltigen Rest ersetzt wird.

2. α-Naphtochinon und salzsaures Methylhydroxylamin.

Vor einiger Zeit erwähnte *Ilinski*[1]) in seiner Abhandlung den Methyläther von α-Nitroso-α-naphtol, dessen Schmelzpunkt er zu 98—100° angibt und der sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen soll, eine Reaktion, durch welche er sich von dem bei beinahe derselben Temperatur schmelzenden β-Nitroso-α-naphtolmethyläther (F. P. 95°) unterscheidet.

Ich habe diesen Aether schon vor dem Erscheinen der Abhandlung von *Ilinski* gewonnen, ausgehend vom α-Naphtol, das ich in α-Nitroso-α-naphtol verwandelte und auf dessen Silbersalz ich Jodmethyl einwirken liess.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., XVII, 2592.

Selbst aus grossen Mengen α-Naphtol erhielt ich immer ganz kleine Quantitäten des Aethers, wie auch *Ilinski* in seiner Abhandlung die schlechte Ausbeute an diesem Körper hervorhebt. Ich habe auch eine Analyse des Aethers unternommen (*Ilinski* konnte eine solche wegen Mangel an Material nicht vornehmen); durch dieselbe wurde die Formel $C_{11}H_9NO_2$ bestätigt.

0,1274 *gr* Substanz gaben 0,3282 *gr* Kohlensäure und 0,0625 *gr* Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,58	70,26 %
H	4,79	5,45 %

Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit *Ilinski* bei 98—100°. Die Reduction konnte ich nicht gründlich studiren, da mir zu geringe Quantitäten zu Gebote standen, doch scheint auch wie bei den anderen Nitrosonaphtolen, ein Amidonaphtol erhalten zu werden.

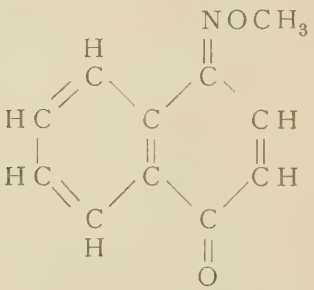
Es war nun von grosser Wichtigkeit für die Constitution der Nitrosophenole, zu untersuchen, ob durch die Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf α-Naphtochinon die gleiche Verbindung entsteht. Durch diesen Versuch wäre der erste direkte Beweis für die Chinonoximnatur der Paranitrosophenole, zu denen ja α-Nitroso-α-naphtol gehört, erbracht.

Salzsaures Methylhydroxylamin und α-Naphtochinon reagiren in alkoholischer Lösung schon bei gelindem Erwärmen mit einander. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt und der ausgeschiedene, aus kleinen Nädelchen bestehende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Zusammensetzung war die erwartete $C_9H_{11}NO_2$.

0,1009 *gr* Substanz gaben 6,5 *ccm* feuchten Stickstoff bei 13° und 727 *mm* Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N...	7,49	7,28 %

Die Constitution musste nach Entstehung der Verbindung durch die folgende Formel ausgedrückt sein:



In seinen Eigenschaften glich der Aether vollständig demjenigen von *Ilinski;* er zeigte auch die Farbenreaktion mit concentrirter Schwefelsäure (Gelbfärbung).

Hingegen zeigten die Schmelzpunkte keine Uebereinstimmung. Der mittelst Methylhydroxylamin gewonnene Körper schmolz trotz vielfachem Umkrystallisiren aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln niemals höher als bei 85°, also 13° niedriger als der von *Ilinski* und mir beschriebene Aether. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass dieser Unterschied der Schmelzpunkte von einer, diesem Körper hartnäckig anhaftenden Verunreinigung herrührt. Versuche mit grossen Quantitäten, bei denen jedenfalls eine vollständige Reinigung möglich ist, konnten bis jetzt noch nicht vorgenommen werden, da die Bereitung grösserer Quantitäten von Methylhydroxylamin mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Frage, nach der Identität des aus α-Nitroso-α-naphtol gewonnenen Aethers mit dem aus Methylhydroxylamin dargestellten ist desshalb noch eine offene.

Letztere Verbindung habe ich der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen, hierbei resultirte wie bei den anderen Nitrosonaphtolen ein Amidonaphtol. Dasselbe muss jedenfalls α-Amido-α-naphtol sein, da dasselbe sich bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in das α-Naphtochinon überführen liess, das durch sein Aussehen, den Geruch und den Schmelzpunkt 125° erkannt wurde.

Von den anderen Chinonen habe ich nur eine kleine Probe von Thymochinon der Einwirkung von Methylhydroxylamin unterworfen, hiebei resultirte ein nicht flüchtiges Oel, das einen an gelbe Rüben erinnernden Geruch besass und das bei der Reduction Amidothymol lieferte, welches durch die leichte Ueberführbarkeit in Thymochinon identificirt wurde.